

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

## DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 settembre 1910.*

~~~~~

Chimica. — *Analisi chimiche di metalli minoici degli scavi di Creta.* Nota del Socio ANGELO MOSSO.

Dopo aver studiato le armi più antiche di rame e di bronzo del Museo di Candia <sup>(1)</sup> e di aver fatto l'analisi di molti coltelli minoici dell'età del rame, e delle ascie e degli strumenti di bronzo primitivo, pubblicai una Memoria sulle origini del ferro nella preistoria <sup>(2)</sup>. Aiutato in tali indagini dal dott. G. Hazzidaki, eforo delle antichità cretesi, lo pregai di completare tale rassegna dei metalli più antichi, mandandomi dei campioni di stagno e degli altri metalli noti al popolo minoico.

### *Piombo.*

Non trovammo lo stagno. I sei campioni che mi spediva il dott. Hazzidaki sono tutti di piombo e solo in uno trovasi una forte proporzione di stagno come vedesi dalla seguente tabella:

*Analisi di campioni di piombo provenienti da Haghia Triada e da Knossos in Creta.*

|                     | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Piombo %            | 99,900 | 99,666 | 99,978 | 99,970 | 99,966 | 98,415 |
| Ferro "             | 0,021  | 0,014  | 0,014  | 0,014  | 0,014  | 0,035  |
| Rame "              | 0,012  | 0,020  | 0,008  | 0,016  | 0,020  | 0,046  |
| Solfo, Arsenico     | }      | }      | }      | }      | }      | }      |
| Antimonio           |        |        |        |        |        |        |
| Argento             |        |        |        |        |        |        |
| Idrocarbonato di Pb | 0,067  | —      | —      | —      | —      | 0,050  |
| Stagno              | —      | —      | —      | —      | —      | 1,460  |

<sup>(1)</sup> *Le armi più antiche di rame e di bronzo.* Memorie dei Lincei, 1907.

<sup>(2)</sup> *Memorie dei Lincei*, 1910.

Essi provengono tutti da Haghia Triada presso Phaestos eccetto il n. 6 che viene da Knossos.

I nn. 1 e 2 furono presi da due pezzi di lamina, lunghi 5 centimetri e spessi 2 millimetri: i nn. 3, 4 e 5 erano tre dischi di piombo che avevano diversa grandezza ed il maggiore aveva un diametro di m. 0,18. I dischi di piombo nn. 3, 4 e 5 avevano le seguenti dimensioni:

|      |                     |                   |
|------|---------------------|-------------------|
| n. 3 | di diametro m. 0,18 | spessore m. 0,020 |
| 4    | " " 0,16            | " " 0,018         |
| 5    | " " 0,14            | " " 0,018         |

in ciascuno trovasi una apertura nel mezzo. Il n. 6 proveniente da Knossos fu scavato dall'Evans nel 1901.

È notevole la quantità di rame e di ferro che trovasi in questo piombo. La piccola porzione di idrocarbonato di piombo in due campioni è certamente dovuta all'azione dell'aria e dell'acqua; anche gli altri pezzi erano leggermente ossidati alla superficie, ma furono meglio ripuliti dalla crosta che li avvolgeva.

Tanto i campioni di H. Triada quanto quelli di Cnossos provengono dall'età minoica media.

Il piombo usavasi largamente nell'età minoica. Esaminando le casse nei magazzini di Cnossos ne trovai qualcuna rivestita di lamina di piombo e questo mi fece nascere il dubbio che tali casse servissero a preparare la porpora <sup>(1)</sup>.

Schliemann trovò il piombo in piccoli frammenti nella prima città di Hissarlik. Nella seconda trovò un idolo femminile e parecchi oggetti di piombo <sup>(2)</sup>.

Questo metallo è citato due volte nell'Iliade e non nell'Odissea; ciò dimostra che non si deve dare troppa importanza alle citazioni di Omero nelle questioni cronologiche.

Non sto a ripetere quanto trovasi riguardo all'analisi dei metalli preistorici nelle opere di Schliemann che ogni studioso delle antichità conosce.

#### *Malattie dello stagno.*

Il non essersi fino ad ora trovato alcun campione di stagno nell'isola di Creta, dove fu tanto fiorente l'industria del bronzo, fa nascere il dubbio che tale metallo siasi distrutto per una delle malattie che lo attaccano; e, probabilmente, per la malattia conosciuta col nome di « peste dello stagno ». Questo metallo infettato cambia di colore, da bianco diventa bigio, e dopo si riduce in una polvere granulosa simile alla sabbia. I primi studi su tale

<sup>(1)</sup> *Escursioni nel Mediterraneo e gli scavi di Creta*, 2ª edizione, pag. 117.

<sup>(2)</sup> *Troje*, cap. V, pag. 324.



malattia vennero fatti da un chimico russo il Fritzsche nel 1869, chiamato come perito per decidere quale fosse la causa che i bottoni di stagno di un grande deposito erano divenuti inservibili stando in un magazzino della dogana. Si credette allora che fosse stata l'azione del freddo, ma gli studi del Cohen<sup>(1)</sup> professore di Chimica nell'Università di Utrecht, dimostrarono che anche alla temperatura comune si produce la trasformazione dello stagno bianco in stagno bigio. Si formano prima alla superficie delle piccole verruche bigie e la malattia si diffonde profondamente. Lo stagno bigio ha un peso specifico minore ed aumenta di volume di circa il 25 %: progredendo la trasformazione, anche grossi blocchi si sfasciano e cadono in polvere finissima che attraversa un filtro se si mescola all'acqua. Le particelle di stagno grigio costituiscono dei germi che accelerano la trasformazione dello stagno bianco in grigio. In base a questi fatti della infezione e di una rapida propagazione della malattia, il Cohen diede al fenomeno il nome di « peste dello stagno ».

Una coppa romana di stagno, che trovasi nel Museo britannico, ha subito una trasformazione profonda che la rese fragilissima: e forse si può in questo modo spiegare perchè gli oggetti di stagno siano tanto rari nelle collezioni archeologiche.

#### *Elektron.*

Un pezzetto d'oro era legato col 20 % di argento; è questo il così detto *elektron*; dagli antichi così chiamato pel color giallo chiaro che rassomiglia all'ambra. Ancora nell'età del bronzo troviamo in Italia oggetti di ornamento nei quali l'oro era mescolato e fuso con una proporzione rilevante di argento.

Recentemente il dott. O. A. Rhousopoulos di Atene<sup>(2)</sup>, esaminò un pezzo di diadema proveniente dall'acropoli di Micene, e trovò tre quarti di oro ed un quarto d'argento mentre nell'*elektron* di Creta abbiamo  $\frac{4}{5}$  d'oro e  $\frac{1}{5}$  d'argento.

#### *Argento ed oro.*

L'argento e l'oro compaiono contemporaneamente in Creta ed in epoche remotissime. A Mochlos nel secondo periodo dell'età minoica primitiva (Early Minoan, II); in mezzo a molti oggetti d'oro, vennero in luce un anello d'argento, e qualche piccolo bottone. Anche nell'Egitto l'oro e l'argento trovaronsi insieme nelle epoche preistoriche, e ciò per la ragione che i filoni di quarzo dei Monti arabici contengono oro ed argento.

Un pezzo di argento era legato col 20 % di rame. L'argento compare a Creta insieme al rame e lo trovò il dott. Xanthoudides in una *tholos* di Kumasa che appartiene al terzo periodo dell'età minoica primi-

<sup>(1)</sup> E. Cohen, *Revue générale des Sciences*, 30 Avril 1910, pag. 323. *Sur les maladies contagieuses des métaux.*

<sup>(2)</sup> Diergart, *Beiträge zur Geschichte der Chemie.*

tiva (« Early Minoan » III secondo la classificazione dell'Evans): nel mio libro sugli *Scavi di Creta*, pag. 216, e nel volume sulle *Origini della civiltà di Creta*, pag. 293, ho descritto i pugnali di argento trovati dal dott. Xanthoudides a Cumasa insieme agli oggetti arcaici che vi stavano vicino

I due pezzi di *elektron* e di argento che analizzammo appartengono al terzo periodo dell'epoca minoica media (M. M., III). Nel museo di Candia trovansi ricche collane d'oro provenienti dagli scavi di Knossos e Phaestos. Trattandosi di oggetti preziosi dovetti contentarmi di giudicare della purezza dal suo bel colore giallo dell'oro puro.

#### *Corindone.*

Il dott. Hazzidaki mi mandava per analizzarla una sfera del peso di grammi 120 la quale aveva l'aspetto di essere di ferro: era tonda col diametro di m. 0,04; la densità di 4,03 ed una durezza di 8-9 nella scala comprendente 10 termini; essa sta fra il topazio e il diamante per durezza. Con nessun trapano per quanto forte e con tutta la tempra dell'acciaio, si riuscì ad intaccare questa palla. Il suo colore è bigio di ardesia e si vede che fu logorata col fregamento; alla superficie vi sono punti che splendono come piccoli cristalli; è probabile che fosse uno strumento da lavoro per affilare armi di selce, perchè è più duro di questa sostanza, avendo il quarzo la durezza di 6.

L'analisi chimica diede i seguenti risultati:

|                                                |         |
|------------------------------------------------|---------|
| Allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) . . . . . | 55,40 % |
| Ossido di ferro . . . . .                      | 38,60 " |
| Silice ( $\text{SiO}_2$ ) . . . . .            | 3,70 "  |
| Calce ( $\text{CaO}$ ) . . . . .               | 1,50 "  |
| Magnesio ( $\text{Mg. O}$ ) . . . . .          | 0,54 "  |
| Altre sostanze, perdite ecc. . . .             | 0,26 "  |

Il ferro è in massima parte allo stato di perossido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e la polvere era attratta solo in minima parte dalla calamita.

È un corindone granulare impuro della specie minerale nota in commercio sotto il nome di smeriglio.

Per analizzare questa palla si dovette spaccarla e prendere le piccole scheggie e porfirizzarle in un mortaio di agata. Sarebbe questo un nuovo strumento che dovremmo aggiungere a quelli che servirono per lavorare le sostanze molto dure. Forse oltre che pel quarzo serviva a dare il taglio a strumenti di bronzo temprati colla battitura.

L'isola di Creta è ricca di perossido di manganese, e tale metallo serviva per fare il color nero col quale dipingevansi i vasi, mentre l'ossido di ferro serviva per fare il color rosso della ceramica.

Sono grato al ministero della Guerra per aver permesso che tutte queste analisi venissero fatte nell'arsenale di Torino e ringrazio particolarmente il cav. Fiorina direttore del laboratorio chimico.



Chimica. — *Sul lattato di berillio* <sup>(1)</sup>. Nota I di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto già da molto tempo che i sali di berillio sono capaci di sciogliere grandi quantità di idrato e di carbonato e la solubilità di questi dipende dalla concentrazione di quelli. Le soluzioni evaporate danno masse gommose, dalle quali è impossibile in generale ottenere sostanze cristalline.

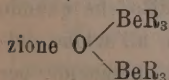
A questo modo si prepararono sali di molti acidi, specialmente organici, i quali avevano lo scopo di definire se il berillio fosse un elemento bivalente o tetravalente. Però gli autori che si sono occupati di ciò non pare abbiano ottenuti risultati soddisfacenti, poichè la preparazione di detti sali non è precisa e sicura. Ciascuno di essi poi ha espressa in proposito una sua propria opinione, che non è purtroppo confortata da fatti sperimentali molto attendibili.

Glassmann, Tanatar e Kurowsky hanno lungamente discusso sulla bivalenza o tetravalenza del berillio e hanno preparato molti sali di acidi organici i quali si possono quasi tutti riportare a due tipi:  $\text{Be}_2\text{R}_2\text{O}$  e  $\text{Be}_4\text{R}_6\text{O}$  in cui R è il radicale acido.

Il secondo tipo è stato riscontrato per la prima volta nel sale dell'acido acetico  $\text{Be}_4\text{Ac}_6\text{O}$ , da M. Urbain e H. Lacombe <sup>(2)</sup>. Quest'ultimo <sup>(3)</sup> poi ha ottenuto sali identici con l'acido formico, propionico, isobutirrico, butirrico e isovalerianico. È notevole che egli non riuscì ad ottenere degli acidi organici adoperati i sali normali (berillio bivalente) come quello dell'acido acetico  $(\text{CH}_3.\text{COO})_2\text{Be}$ , nè i sali del tipo dell'acetato basico con acidi minerali.

S. Tanatar <sup>(4)</sup> riprese le esperienze di Lacombe e Urbain (loc. cit.) e venne alla conclusione che il berillio è da ritenersi come elemento tetravalente col peso atomico 18,2.

Quindi ai composti che ottenne  $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ ;  $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_6$ ;  $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_6$  e  $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_6$ , si dovrebbe dare la seguente costituzione



In seguito egli in collaborazione con Kurowky <sup>(5)</sup> ha ottenuto sali che avevano radicali acidi diversi, come per esempio  $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_4.(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ;

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Compt. rend. d. l'Acad. des sciences, t. 133, 876.

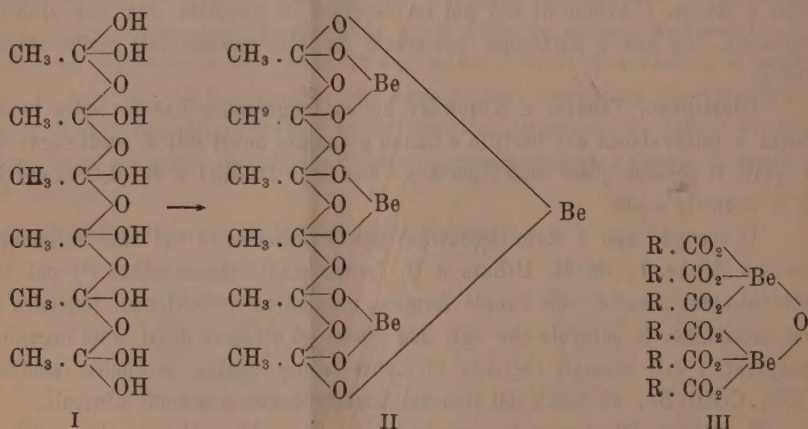
<sup>(3)</sup> " " " " " t. 134, 772.

<sup>(4)</sup> Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 36, 82.

<sup>(5)</sup> Journ. Russ. Phys. Ch. Ges., 39, 1630.

$\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . L'esistenza di questi composti misti giustificherebbe l'ipotesi di Tanatar e renderebbe poco verosimile l'ipotesi ben diversa di Glassmann <sup>(1)</sup>, che accennerò più avanti, sulla costituzione dei sali del tipo  $\text{Be}_4\text{OR}_6$ . Se in questi sali misti il berillio è bivalente, come sostiene Glassmann, si deve ammettere che sia tetravalente l'ossigeno.

Glassmann invece sostiene che questo metallo è bivalente e non tetravalente, di peso atomico 9,1. Con a base questo concetto considera i composti di berillio con gli acidi organici grassi, come sali di ortoacidi condensati (per es. l'acido acetico). Da sei molecole di acido acetico per sottrazione di  $5\text{H}_2\text{O}$  si origina un acido con otto idrogeni ossidrilici sostituibili. La struttura dei sali corrisponde completamente alle loro proprietà fisiche e chimiche e dalla struttura dei sali di berillio si deduce che questo è un elemento bivalente con peso atomico 9,1. Le formole I e II sono quelle supposte da Glassmann, la III è quella data da Tanatar:



Secondo Glassmann il comportamento, studiato da S. Tanatar <sup>(2)</sup> e da H. Steinmetz <sup>(3)</sup>, dell'anidride acetica sull'acetato  $\text{Be}_4\text{Ac}_6\text{O}$  dando luogo all'acetato normale di berillio, è una conferma sperimentale della costituzione da lui supposta per questi sali. A sostegno di ciò porta il fatto che quando si sottopongono gli analoghi organici, gli eteri degli ortoacidi, all'azione dell'anidride acetica o boric, essi passano in eteri normali di metaacidi, per esempio l'etere dell'acido ortocarbonico in etere dell'acido carbonico ordinario <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> Chem. Ztg., 31, 8.

<sup>(2)</sup> Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 1907, 972.

<sup>(3)</sup> Z. f. anorg. Chem., 64, 217 (1907).

<sup>(4)</sup> Henry Basset, Ann. d. Chem. 132, 54.





librio con una fase solida, innalza il punto di congelamento, se la sostanza aggiunta non è miscibile con la componente che comparisce come fase solida; il punto di congelamento è abbassato, se la sostanza aggiunta non è miscibile con la componente che non apparisce come fase solida e l'abbassamento è più grande che se fosse aggiunta al solvente puro ».

Miller <sup>(1)</sup> poco dopo dimostrava termodinamicamente ciò che Mc Intosh aveva trovato sperimentalmente. Il potenziale termodinamico ( $\zeta$ ) è una funzione della solubilità; se si scioglie una sostanza nella stessa quantità in solventi diversi, avrà il potenziale più grande quella soluzione che è più saturata. Perciò se si scioglie un sale in un miscuglio di due solventi, A e B, e alla soluzione si aggiunge per esempio A, il potenziale si innalzerà se nel nuovo miscuglio più ricco in A, il sale è meno solubile che nel precedente (ammesso che A si separi nel raffreddamento come fase solida). L'innalzamento del potenziale porta con sé l'innalzamento della tensione di vapore e della temperatura in cui A si separa solida.

Si potrebbe fare questa obiezione: che il miscuglio di due solventi liquidi è diverso dalla soluzione di un solido nel liquido. Ma se si considera bene il fatto, si vede che qui è questione solamente di punto di fusione di una delle due sostanze; al di sopra del punto di fusione della sostanza solida io mi troverò nel caso identico al miscuglio di due solventi liquidi.

Del resto, ci si potrebbe valere della deduzione di Lumsden <sup>(2)</sup>, il quale dai volumi atomici e dalle rifrazioni atomiche ha dedotto che « un solido o un gas in soluzione assume il volume che esso avrebbe se esistesse come liquido alla stessa temperatura ».

Io ho voluto esaminare, stando così le cose, in questo primo lavoro, più dettagliatamente i sali che l'acido lattico forma col berillio, e stabilire se quelli preparati da Glassmann e Tanatar corrispondessero a veri composti o a soluzioni solide.

Analiticamente non ho avuto alcun risultato decisivo; dati per l'esistenza di sali ben diversi da quelli studiati dai precedenti autori, ho ottenuti per altra via.

Si sciolse il carbonato di berillio nell'acido lattico (i prodotti erano di Kahlbaum) fino a completa saturazione e si ottenne un liquido denso, gommoso che a stento filtrava alla pompa. Il filtrato si lasciò in essiccatore su acido solforico nel vuoto; il residuo secco così ottenuto fu lavato con alcool e con etere e fu analizzato.

|            |              |         |         |                    |
|------------|--------------|---------|---------|--------------------|
| gr. 0,3563 | di sostanza, | dettero | 11,18 % | di Be.             |
| " 0,2274   | "            | "       | 11,10 " | "                  |
| " 0,3247   | "            | "       | 20,11 " | di C, 5,66 % di H. |
| " 0,3273   | "            | "       | 20,43 " | " 5,82 " "         |

<sup>(1)</sup> Journ. phys. chem., 1, 633 (1897).

<sup>(2)</sup> Proc. Chem. Soc., 22, 306.



Da questi dati, si deduce la seguente composizione del residuo:

$\text{Be}_{13}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_6\text{O}_{10} + 19\text{H}_2\text{O}$ , da cui si calcola: 11,11% Be; 20,29% C; 5,46% H.

Questo residuo così composto fu trattato all'ebollizione con quantità di acqua successivamente crescente e dopo aver raggiunto il completo equilibrio tra corpo di fondo e soluzione, questa venne filtrata. Le soluzioni ottenute furono tutte precipitate frazionatamente con alcool e la soluzione alcoolica finale con etere. Io trovai che non solo i precipitati da una stessa soluzione non avevano la stessa composizione, ma neanche i corrispondenti ottenuti da soluzioni diverse. Credo superfluo dire che i corpi di fondo delle singole soluzioni erano costituiti quasi esclusivamente di idrato di berillio più o meno puro. Provai a lavare sufficientemente i precipitati ottenuti con etere, ma non ebbi altro risultato che di diminuire le percentuali di carbonio e di idrogeno.

Inoltre lo stesso residuo fu messo a ricadere a b. m. per lungo tempo con etere e con alcool assoluto; in questi due solventi si sciolse in così piccola parte, che non si poté sottoporre all'analisi.

Allora ricorsi a due noti metodi di chimica-fisica per stabilire in quali rapporti l'acido lattico sciogliesse l'ossido di berillio e quali composti formasse: *determinazioni di conducibilità elettrica e di punto di congelamento nella successiva neutralizzazione dell'acido col carbonato*.

Quando si neutralizza un acido monobasico con una base debole, la curva di conducibilità dovrà mostrare discontinuità là dove è formazione di sale neutro; l'aumento successivo della base non apporterà forti aumenti della conducibilità, poichè la base è capace di dare pochi ioni  $\text{OH}'$ .

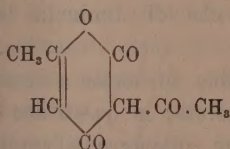
Nel nostro caso appunto la solubilità degli ioni per  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , determinata da Wilhelm Biltz e Friedrich Zimmermann<sup>(1)</sup>, fu trovata dell'ordine  $10^{-5}$ . Perciò nel caso della formazione di un sale normale dell'acido lattico, corrispondente al berillio bivalente, si deve avere un gomito quando ad una molecola di acido si è aggiunta mezza molecola di  $\text{BeO}$ .

Ma la conducibilità elettrica non è proporzionale al numero degli ioni se non quando questi sono della stessa natura; inoltre durante la neutralizzazione possono originarsi ioni di mobilità diversissima. Quindi, per rendere più completo il lavoro, ho determinato i punti di congelamento delle soluzioni contenenti quantità sempre crescenti di  $\text{BeO}$ . La curva di congelamento rappresenta la variazione della somma degli ioni e delle molecole durante la neutralizzazione. Quindi detta curva dovrà mostrare discontinuità là dove si forma un sale.

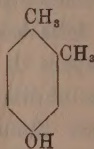
(<sup>1</sup>) B. d. d. ch. Ges., 40, 4981 (1907).

**Chimica.** — *Sullo xilenolo dall'acido deidroacetico* <sup>(1)</sup>. Nota di E. CARLINFANTI e A. GERMAIN, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

I recentissimi studi del Benary <sup>(2)</sup> sul fenilidrazone dell'acido deidraceutico hanno risolto definitivamente la controversa questione della formola di costituzione di quest'acido in favore di quella data dal Feist <sup>(3)</sup>.



Ma, sia che si prenda come punto di partenza questa struttura, sia altra fin'oggi discussa, non si riesce ad avere una spiegazione adeguata del fatto segnalato dal Tivoli fin dal 1891 <sup>(4)</sup>, che cioè tra i prodotti di decomposizione di quest'acido si formi lo xilenolo 1. 2. 4,



quando l'acido in parola si sottoponga alla distillazione secca con calce. Infatti, avendo questo fenolo i due metili in posizione orto, si sarebbe indotti ad ammettere la formazione di una catena a 4 atomi di carbonio  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$  la quale non potrebbe provenire che da condensazione di due gruppi  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ , liberatisi dall'acido deidraceutico. Tale condensazione, per la mancanza d'idrogeno, dovrebbe per lo meno sembrare poco plausibile, per quanto da una reazione pirogenica sarebbero da attendersi prodotti alquanto dissimili e più complessi del prodotto di partenza.

Abbiamo perciò ritenuto opportuno di sottoporre a nuovo esame il composto fenolico segnalato dal Tivoli, anche perchè la formazione dello xilenolo

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica farm. della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> B. Berichte, 43, 1070.

<sup>(3)</sup> Ann. 257-253.

<sup>(4)</sup> Gazz. chim. 21, I, 414.



1.2.4 non ci è porsa dimostrata con il rigore necessario, essendosi determinato del composto in quistione finora solamente la formola grezza  $C_8H_{10}O$ , il punto di fusione e la reazione cromatica col cloruro ferrico.

Noi intendevamo con questa ricerca di indagare altresì se fosse giustificata la supposizione del Tivoli, che cioè il composto in parola potesse originarsi dalla condensazione del solo acetone che si forma costantemente dall'acido deidracetico per azione degli alcali, o se non dovesse piuttosto attribuirsi specificatamente a trasformazioni subite dal derivato pirononico.

Possiamo dire subito che siamo riusciti a risolvere il problema postoci ed a chiarire il meccanismo col quale dall'acido deidracetico prende origine, in modo assai semplice, il prodotto aromatico che è veramente uno xilenolo, quantunque non quello sopra indicato.

---

Per la decomposizione dell'acido deidracetico abbiamo operato nelle identiche condizioni descritte dal Tivoli. L'acido seccato a  $100^\circ$  venne mescolato intimamente col quintuplo del suo peso di ossido di calcio, arroventato in precedenza. Il miscuglio fu distillato in stortine di vetro di Jena, in bagno di lega, non facendo superare di molto la temperatura di  $400^\circ$ . Impieghammo per ogni operazione 20 gr. circa di miscuglio, affinché il calore potesse diffondersi abbastanza omogeneamente nell'interno della massa. In prima fase notammo una leggera sublimazione dell'acido deidracetico che si raccoglieva sotto forma di aghetti nella curvatura del collo della storta; ma innalzando abbastanza rapidamente la temperatura si è potuto evitare quasi completamente questa piccola perdita.

La massa riscaldata diventa dapprima gialla per la formazione dello xantosale di calcio, poi brunastra; distillano dei liquidi mobili, ed in seguito alcune gocce di un liquido bruno accompagnato da fumi biancastri di odore fortemente fenolico.

Il peso del liquido raccolto fu di 52 gr. per ogni 200 gr. di acido deidracetico. Frazionatolo accuratamente per distillazione, si raccolsero le seguenti porzioni:

- I. — Il 64 % passante tra  $50^\circ$  e  $100^\circ$ , e costituito in massima parte da acetone.
- II. — Il 7 % tra  $100-200^\circ$ .
- III. — Il 3 % tra  $200-215^\circ$ .
- IV. — Il 17 % tra  $215-230^\circ$ .
- V. — Un residuo bollente sopra i  $230^\circ$ .

Prendemmo in esame solamente la porzione bollente tra  $215^\circ$  e  $230^\circ$ , poichè era quella che, secondo il Tivoli, doveva contenere lo xilenolo 1.2.4. Raffreddata convenientemente questa porzione, si separò, dopo alcuni giorni,

una massa cristallina che venne raccolta su filtro, aspirando alla pompa il liquido aderente; venne poi lavata la parte cristallina con alcune gocce di alcool diluito. Evaporate le acque madri, si raccolse nuovo prodotto cristallino; il reddito fu scarso non potendosi ottenere complessivamente che il 2-3 % dall'acido deidracetico impiegato. La sostanza così ricavata, fondeva infatti come quella del Tivoli a 60-62°. Una porzione di questa, disciolta in alcool diluito, diede col cloruro ferrico la colorazione rossastra ricordata dal Tivoli, identica a quella dello xilenolo 1.2.4. Senonchè, si ottenne questo prodotto solido, per ricristallizzazione dall'etere di petrolio bollente tra 60-70°, sotto forma di aghetti sottili, bianchi, di splendore setaceo, il cui punto di fusione salì a 63-64° e rimase costante nelle successive cristallizzazioni. Praticata la reazione col cloruro ferrico sul prodotto così purificato, risultò negativa. Lo xilenolo 1.2.4 rimaneva così senz'altro escluso; tuttavia, per non lasciare dubbio alcuno, abbiamo anzitutto confrontato il nostro prodotto dal p. f. 63-64° con lo xilenolo 1.2.4 della casa Kahlbaum (p. f. 65°).

A parte l'aspetto diverso delle due sostanze, delle quali lo xilenolo 1.2.4 si presenta in ottaedri rombici, la prova del punto di fusione del miscuglio di entrambe provò che trattavasi di prodotti diversi; infatti il p. f. del miscuglio si abbassò di circa 30°.

D'altra parte la combustione ci dette dei valori corrispondenti perfettamente a uno xilenolo.

Gr. 0,1737 fornirono gr. 0,5006 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1283 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Per 100 parti:

|   | Trovato       | Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_8\text{OH}$ |
|---|---------------|-----------------------------------------------|
| C | 78,59         | 78,69                                         |
| H | 8,20          | 8,20                                          |
| O | 13,21 (diff.) | 13,11                                         |

Tra i 6 xilenoli isomeri, quello che mostra i caratteri da noi osservati per il prodotto di decomposizione dell'acido deidracetico, cioè punto di fusione a 64° e reazione negativa col cloruro ferrico, è lo xilenolo 1.3.5. Abbiamo confrontato pure direttamente queste due sostanze non solo, ma anche alcuni loro derivati che meglio si prestano a caratterizzarli, cioè i tribromo-, i trinitro-, ed i benzoil-derivati.

Abbiamo preparato lo *xilenolo simmetrico* necessario col metodo di Knoevenagel<sup>(1)</sup>. L'ottenemmo cristallizzato in aghi bianchi setacei, del tutto simili a quelli del nostro prodotto.

Il punto di fusione (64°) non ha variato, quando vi abbiamo mescolato il nostro fenolo a parti uguali.

(<sup>1</sup>) Ann. 281, 104.



I *tribromo-derivati* vennero ottenuti con acqua di bromo, secondo i suggerimenti di Knoevenagel <sup>(1)</sup>; e, cristallizzati dall'etere di petrolio, si presentarono sotto forma di aghi finissimi bianchi, dal p. f. 164-165°. L'analisi del prodotto ricavato dall'acido deidroacetico diede il seguente risultato:

Per ogni 100 parti:

|     | Trovato | Calcolato per $C_6(CH_3)_3Br_3OH$ |
|-----|---------|-----------------------------------|
| Br. | 66,7    | 66,8                              |

Per la preparazione dei *trinitro-xilenoli* si seguì il procedimento descritto da Knecht e Hibbert <sup>(2)</sup>.

Il punto di fusione dei prodotti cristallini purificati fu di 106-7° invece dei 108° trovati dai suddetti autori.

I *benzoin-derivati* vennero preparati col metodo di Baumann <sup>(3)</sup>. I cristalli separati dalle acque madri per compressione fra carta da filtro, avevano il punto di fusione a 24° che corrisponde a quello trovato da Behal e Choay <sup>(4)</sup>.

*Carbammato*. — Oltre a ciò abbiamo preparato il fenil-carbammato del nostro xilenolo, il quale, per quanto ci consta, non è stato ancora descritto.

Si sciolsero gr. 0,5 di xilenolo *sim.*, in 5 cmc. di benzolo anidro e si aggiunse la quantità corrispondente (gr. 0,49) d'isocianato di fenile. Dopo 24 ore si ebbe un deposito cristallino, formato da aghetti lucenti, che vennero filtrati alla pompa e lavati con poco benzolo secco.

Il rendimento è del 50 % ed il prodotto si ottiene subito puro. Anche questo derivato si presta quindi bene per l'identificazione dello xilenolo 1.3.5.

Il p. f. del fenil-carbammato è sito a 148-9°.

Determinazione dell'azoto: gr. 0,2137 di sostanza diedero cm<sup>3</sup> 10,6 di N (t 20°-h 755), per cui:

|     | Trovato | Calcolato per $C_6H_5OCONHC_6H_5$ |
|-----|---------|-----------------------------------|
| N % | 5,74    | 5,81                              |

Assicurata l'identità del nostro fenolo con lo xilenolo 1.3.5, cercammo di chiarire la sua genesi tenendo specialmente conto della supposizione del Tivoli, che questa potesse attribuirsi alla condensazione del solo acetone, analogamente a quanto accade per i prodotti complessi: isoforone e xilitone.

Il Tivoli cercando di risolvere il quesito tenne lungo tempo a contatto l'acetone con la calce viva. Egli però non ottenne, a suo stesso dire, che

(<sup>1</sup>) Ann. 281, 122.

(<sup>2</sup>) B. Berichte 37, 3477.

(<sup>3</sup>) B. B. 19, 3218.

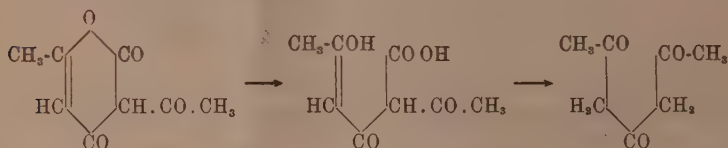
(<sup>4</sup>) Bull. Soc. Ch., XI, 602.

dell'ossido di mesitile e del mesitilene, liquidi bollenti rispettivamente a 130° e 163°.

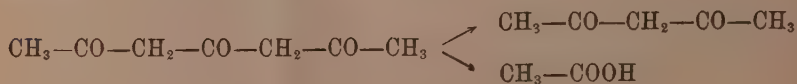
Noi invece pensammo di fare a questo proposito la seguente esperienza. Affinchè acetone e calce si potessero trovare a contatto a temperatura abbastanza elevata, distillammo in piccole storte di vetro di Jena e in bagno di lega un miscuglio di acetato di calcio e di ossido di calcio a parti uguali. Raccogliemmo in un palloncino il distillato e, frazionandolo, riuscimmo a separare poche gocce di un liquido oleoso giallastro, di odore aromatico, ma non fenolico, bollente tra 215-225°. Ora queste poche gocce davano col cloruro ferrico una intensa colorazione rossa, del tutto simile a quella che è descritta per lo xilenolo 1.2.4 ed osservata anche dal Tivoli per il suo fenolo solido. Tuttavia queste gocce oleose non contenevano alcun fenolo, poichè non si ottennero cristalli neppure per fortissimi raffreddamenti, nè con acqua di bromo si ottenne precipitato alcuno.

Da questa esperienza risulta in primo luogo che neppure noi da acetone *nascente* e calce abbiamo ricavato lo xilenolo in parola. Ma si arguisce inoltre che per la distillazione secca dell'acetato di calcio si formano sostanze oleose, bollenti ad alta temperatura che danno una colorazione rossa col cloruro ferrico e quindi possono trarre in inganno circa la presenza di un fenolo, se l'esame non è corredato da altre esperienze più decisive e caratteristiche. Spiegasi quindi come il prodotto fenolico solido del Tivoli abbia fornito la reazione cromatica, perchè non sufficientemente depurato, ed impregnato ancora da tracce di sostanza oleosa, formatasi nella distillazione dell'acetato di calcio che si origina costantemente dall'acido deidracetico per azione della calce.

Riguardo poi alla genesi dello xilenolo 1.3.5, la spiegazione più plausibile è questa: l'acido deidracetico sotto l'azione della calce, come è noto, s'idrolizza dando l'acido acetiltriacetico; questo eliminando CO<sub>2</sub> si trasforma in diacetilacetone:

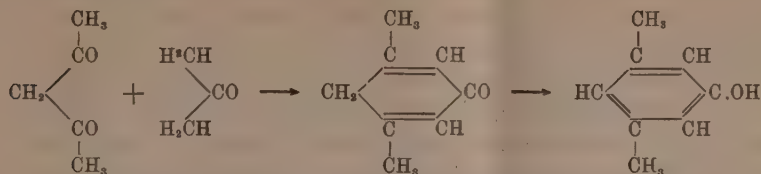


Ma il diacetilacetone è un composto poco stabile, che viene facilmente scisso per azione degli alcali e del calore in acido acetico ed in acetilacetone.





Quest'ultimo in presenza di calce si condensa con l'acetone derivante dalla decomposizione dell'acetato di calcio per dare lo xilenolo *sim.*, secondo questo schema:



Se tale interpretazione è esatta, si sarebbe dovuto ottenere lo stesso xilenolo simmetrico condensando con la calce direttamente i prodotti di decomposizione dell'acido deidracetico, cioè acetilacetone ed acetone.

L'esperienza ha pienamente confermato la nostra previsione. Attraverso ad un tubo a combustione, ripieno di ossido di calcio e riscaldato verso i 400°, facemmo passare una miscela di vapori di acetilacetone e di dimetilchetone, e raccogliemmo in un palloncino ben raffreddato il prodotto formato. Sottoponendo ad accurata distillazione quest'ultimo, potemmo isolare accanto a grandi quantità di acetone e un po' di acetilacetone inalterato, una piccola porzione di un liquido denso, bruno, di odore fenolico, bollente fra 215° e 230°. Essendo troppo difficile, a causa dell'esigua quantità di prodotto, di tentare la separazione del fenolo solido, cercammo d'identificarlo per mezzo del suo tribromo-derivato. A questo scopo si estrasse il liquido oleoso con acqua calda, in cui lo xilenolo è alquanto solubile, separandolo così dalle sostanze oleose e resinose insolubili; alla soluzione acquosa si aggiunse un eccesso di acqua di bromo. Si ottenne subito un precipitato fioccoso abbondante, di colore giallastro, che purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dall'etere di petrolio, si mostrò identico al tribromoxilenolo simmetrico dal P. F. 164-5°.

**Chimica.** — *Azione della luce sull'aldeide p-toluica in presenza di iodio* <sup>(1)</sup>. Nota di L. MASCARELLI e G. RUSSI, presentata dal Socio G. GIAMICIAN.

Il comportamento dell'aldeide benzoica sotto l'azione della luce ed in presenza di iodio, già illustrato da uno di noi <sup>(2)</sup>, ci indusse a studiare il contegno di altre aldeidi aromatiche nelle medesime condizioni. L'esame fu esteso a parecchie aldeidi, ma risultò che non tutte reagiscono in modo da

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Mascarelli, Rend. R. Acc. dei Lincei, 1910, I, 383 e 562.

fornire una quantità sufficiente di prodotto da poter essere esaminato. Così, ad esempio, l'aldeide anisica si mostrò tanto tarda nel reagire (sebbene la esposizione alla luce solare abbia durato tre anni) che le piccole quantità di prodotti avuti non poterono essere sufficientemente purificati per essere poi analizzati.

Da parecchi tubi, contenenti complessivamente gr. 270 di aldeide anisica, e gr. 2.5 di iodio (i quali furono esposti dal 20 aprile 1907 al 12 aprile 1910), riottenemmo quasi tutta l'aldeide inalterata, il rimanente era costituito da acido anisico (gr. 46,2) e da una resina bruna (gr. 12,2) che per le sue proprietà non invitava a studiarla: l'etere di petrolio estrasse da questa resina una piccolissima quantità di olio e una sostanza solida, che, cristallizzata dall'alcool, era in piastrine esili, madreperlacee, fondenti a 128-131°. Tanto l'olio quanto la sostanza solida erano in quantità troppo esigua per poter essere studiati ulteriormente.

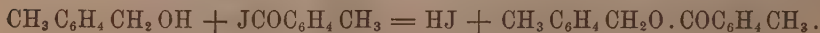
L'esame di altre aldeidi non è ancora ultimato, per cui ci limitiamo ad esporre il contegno dell'aldeide p-toluica. Può dirsi fin d'ora che esso è completamente simile a quello dell'aldeide benzoica. Difatti, potemmo isolare oltre ad una certa quantità di acido p-toluico, una sostanza solida dal p. f. 215°, che l'analisi elementare dimostrò convenirgli la formula bruta  $C_8H_8O$  e che la determinazione della grandezza molecolare parla in favore della formula tripla, così che noi riteniamo, che tale sostanza corrisponda al trimero, che già venne descritto nel caso dell'aldeide benzoica. Inoltre ottenemmo in maggior quantità un olio lievemente giallo, bollente a 213-217° e 15<sup>mm</sup> che si mostò essere toluato di p-toluile, non ancora descritto nella letteratura. Mentre nulla possiamo dire per ora sulla costituzione e sulla formazione del trimero fondente a 215°, perchè avuto in quantità scarsa (gr. 0,20) possiamo renderci ragione della formazione dell'etere toluico ammettendo anche qui, come già si fece per l'aldeide benzoica <sup>(1)</sup> che esso debba la sua origine alla formazione intermedia di ioduro dell'acido p-toluico. Lo iodio agendo sull'aldeide toluica potrà dare in quelle condizioni il ioduro dell'acido p-toluico e formare acido iodidrico secondo l'equazione:



poi una parte del ioduro reagendo coll'acido iodidrico potrà formare l'alcool p-toluico:



il quale, trovandosi in presenza di altro ioduro acido, darà origine all'etere:



(<sup>1</sup>) Mascarelli e Bosinelli, Rend. Acc. dei Lincei, 1910, I, 562.



# PARTE SPERIMENTALE.

In due tubi erano stati saldati complessivamente gr. 115 di aldeide p-toluica e gr. 0,9 di iodio; l'esposizione venne prolungata dall'8 maggio 1907 al 10 maggio 1910. All'apertura non si manifestò pressione; il contenuto era costituito di un liquido abbastanza scorrevole, fluorescente: in esso erano immersi cristalli bianchi, compatti, translucidi, ben sviluppati; tali cristalli erano ricoperti in qualche punto da una polvere microcristallina bianca opaca (assai poca). Venne separata per filtrazione la parte solida dalla liquida; quella, dopo lavata con poco etere che asporta l'olio inquinante, pesava grammi 16.

*Parte solida.* — Si isolarono meccanicamente le due specie di cristalli: quelli translucidi, meglio sviluppati e in maggior quantità, fondevano a 176°, temperatura a cui fonde l'acido p-toluico e di questo avevano tutte le proprietà. Invece la polvere microcristallina fondeva senza ulteriore purificazione a 198-205°. Questa sostanza, che si ottenne in piccola quantità (gr. 0,2), è praticamente insolubile a freddo in etere, alcool, acido acetico glaciale, poco a caldo: solubile in benzolo massime a caldo. Purificata dal benzolo si presentava in cristallini prismatici sottili, bianchi, del p. f. 215°. La determinazione del peso molecolare, fatta crioscopicamente in benzolo, diede i valori seguenti: 478, 453, che si avvicinano a quelli richiesti per un tetramero dell'aldeide toluica  $(C_8H_8O)_4 = 480$ .

Siccome una eventuale presenza di ossidrili nella molecola della sostanza in esame avrebbe potuto simulare un peso molecolare maggior del vero, e questo per la ben nota anomalia presentata dalle sostanze ossidrilate quando sono sciolte in benzolo, così volemmo accertarci del vero peso molecolare rifacendo la determinazione per via ebulliscopica in alcool etilico. Facemmo una sola misura, perchè la sostanza vi è poco solubile anche a caldo: il valore avuto concorda con quello di un trimero dell'aldeide toluica [trovato 339, calcolato per  $(C_8H_8O)_3 = 360$ ].

Dalle determinazioni precedenti si poté recuperare facilmente la sostanza e di questa l'analisi elementare diede i numeri seguenti: % C 79,73; H 6,61; calcolato per  $C_8H_8O$ : C 79,97; H 6,70.

*Parte oleosa.* — Aveva forte reazione acida: venne distillata in corrente di vapor acqueo. Nel distillato passò un olio giallo (gr. 43) costituito quasi totalmente da aldeide toluica inalterata: si trattò con bisolfito sodico, il composto bisolfitico, lavato con etere, cedette a questo una piccola quantità di olio giallo bruno, che per l'esiguità venne trascurato.

La parte che non distillò in corrente di vapor acqueo era formata di una sostanza oleosa abbastanza scorrevole, che per raffreddamento non solidificava, ma si andava disseminando di piccoli cristallini (acido p-toluico).

Si riprese il tutto con etere, si lavò con carbonato sodico, si seccò su cloruro di calcio, si eliminò l'etere; il residuo oleoso venne sottoposto a distillazione frazionata nel vuoto. Dopo varie operazioni di frazionamento si raccolse la porzione bollente a 213-217° e 15<sup>mm</sup>: questa però mostrò ancora di contenere quantità non lieve di alogeno; la purificazione fu piuttosto laboriosa; si riuscì dibattendo a freddo l'olio con soluzione diluita di carbonato sodico. Ciò nullameno non potemmo avere il prodotto perfettamente puro, perchè l'analisi elementare ci diede i seguenti risultati; % trovato C 80,79; H 7,01; calcolato per  $C_{16}H_{16}O_2$  C 79,97; H 6,70.

Ad ogni modo noi riteniamo che si tratti di toluilato di toluile per le seguenti ragioni. Il peso molecolare per via crioscopica in benzolo diede: 242, 235, 233 calcolato per  $C_{16}H_{16}O_2 = 240$ .

La saponificazione del prodotto operata con soluzione alcoolica di potassa ci permise di isolare l'acido p-toluico, fondente, dopo cristallizzazione dall'acqua, a 176° e l'alcol p-toluico: quest'ultimo bolliva a 217-221° a pressione ordinaria e per raffreddamento si rapprendeva in una massa bianca, che cristallizzata dall'acqua fondeva a 58-59°.

Siccome il p-toluilato di p-toluile non è ancora stato descritto nella letteratura, così volemmo accertarci ulteriormente che il prodotto ora avuto fosse l'etere in parola preparando questo per via sintetica e confrontandone le proprietà. Applicammo perciò il metodo di Schotten-Baumann.

Quantità equimolecolari di cloruro dell'acido p-toluico (preparato da acido toluico e pentacloruro di fosforo) e di alcool p-toluico (ottenuto secondo il metodo di Cannizzaro) <sup>(1)</sup> vennero dibattute a freddo con quantità sempre crescenti di soluzione di idrato sodico al 10 %, finchè scomparve l'odore del cloruro acido. L'olio così ottenuto venne, previo lavaggio in soluzione eterea, distillato a pressione ridotta: è difficile liberarlo completamente dalle ultime tracce di alogeno: bolliva a 224-228° e 20-21<sup>mm</sup>. Esso era costituito da un liquido incolore, che per saponificazione diede nuovamente l'acido p-toluico e l'alcool relativo.

<sup>(1)</sup> Liebig's Annalen, 124, 255.



Chimica. — *Ricerche sul sistema ternario rame-antimonio-bismuto*<sup>(1)</sup>. Nota di N. PARRAVANO e E. VIVIANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Considerando la fig. 10 che abbiamo qui riprodotta, possiamo renderci conto del modo come procede la cristallizzazione delle leghe appartenenti ai diversi campi del nostro sistema ternario.

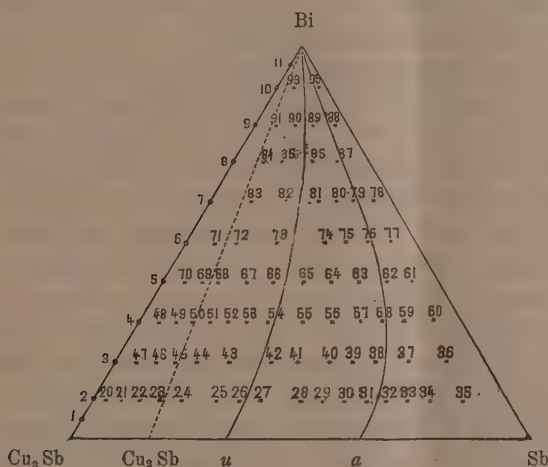


FIG. 10.

Nel campo *Sb a Bi* le leghe incominciano a solidificare separando cristalli misti di antimonio e bismuto, e la curva di cristallizzazione si muove sulla superficie di separazione primaria fino all'incontro della *a Bi*. Appena essa tocca la *a Bi*, dalla lega fusa incomincia a solidificare anche  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , e la lega si sposta lungo la *a Bi* fino a che si è tutta solidificata. Le curve di raffreddamento delle leghe di questa regione presentano perciò due gomiti, uno in corrispondenza dell'inizio della separazione primaria, e uno della secondaria. Però noi abbiamo visto che nelle leghe di antimonio e bismuto, per la lentezza con cui si stabilisce l'equilibrio fra soluzione solida e lega liquida, le leghe con un contenuto di Bi superiore al 30 % presentano una fermata in corrispondenza della temperatura di fusione del Bi. Perciò anche in queste leghe ternarie, oltre ai due gomiti, si trova un arresto al punto di

(<sup>1</sup>) V. questi Rend. 19, 1° sem., pag. 835; 2° sem., pp. 69 e 197 (1910).

fusione del Bi tutte le volte che la velocità di raffreddamento non permette la formazione di una soluzione solida omogenea di antimonio e bismuto.

Nel campo  $auBi$  la solidificazione incomincia con la separazione di cristalli di  $Cu_2Sb$ : la curva di cristallizzazione si muove sulla superficie  $auBi$  fino all'incontro della  $aBi$ , dove dalla lega incominciano a cristallizzare anche cristalli misti di antimonio e bismuto. Perciò, come nel campo precedente, anche qui le curve di raffreddamento presentano due gomiti, ed eventualmente una fermata alla temperatura di fusione del bismuto, quando non si separa una soluzione solida omogenea di antimonio e bismuto.

Nella fig. 10 è anche tratteggiata una retta: la  $Cu_2Sb-Bi$ , che congiunge con  $Bi$  il punto corrispondente alla composizione di  $Cu_2Sb$ . Questa retta divide il campo  $Bi u Cu_2Sb$  in due regioni, in ognuna delle quali la cristallizzazione si compie in maniera diversa.

In  $u Bi Cu_2Sb$  sono contenute le leghe che hanno un eccesso di antimonio rispetto a quello necessario per trasformare in  $Cu_2Sb$  tutto il rame presente. Perciò la cristallizzazione di esse si compie a questo modo. Incominciano da prima a separarsi cristalli misti di Sb e  $Cu_2Sb$ , e questa separazione continua fino a che la curva di cristallizzazione raggiunge la  $uBi$ . Appena la lega raggiunge questa curva, i cristalli misti separatasi incominciano a reagire con la lega ancora fusa per dar luogo alla formazione di  $Cu_2Sb$ . Siccome nella lega è contenuto in totale un eccesso di antimonio di fronte a quello che è necessario per trasformare in  $Cu_2Sb$  tutto il rame presente, la reazione tra cristalli misti e lega liquida continua sino a completa trasformazione in  $Cu_2Sb$  dei cristalli misti prima separatasi. Quando tutti i cristalli misti si son trasformati in  $Cu_2Sb$  (e questo succede quando la retta che congiunge il punto che rappresenta la composizione iniziale della lega e il punto che dà la composizione della porzione di lega ancora fusa, se prolungata, va a passare per il punto che rappresenta la composizione di  $Cu_2Sb$ ), la lega abbandona la curva limite  $uBi$ , passa nel campo  $uaBi$  che corrisponde a separazione primaria di  $Cu_2Sb$ , lo attraversa fino ad incontrare la curva limite  $aBi$  e lungo questa finisce di solidificare. Le curve di raffreddamento di queste leghe presentano perciò un primo gomito in corrispondenza della separazione primaria di cristalli misti, un secondo in corrispondenza dell'incontro della  $uBi$ , un terzo in corrispondenza della  $aBi$ , e, tenendo conto della forma speciale del diagramma  $Bi-Sb$ , eventualmente anche un arresto alla temperatura di fusione del bismuto.

Le leghe del campo  $Cu_2Sb Bi Cu_2Sb$  cristallizzano in un modo meno complicato. Esse contengono un difetto di Sb rispetto alla composizione di  $Cu_2Sb$ ; perciò esse arrivano tutte sulla  $uBi$  a una temperatura più o meno elevata, a seconda della quantità di Sb presente nella lega, — perchè il contenuto in Sb dei cristalli misti di Sb e  $Cu_2Sb$  varia con la temperatura da un massimo fino alla composizione di  $Cu_2Sb$  puro —, e continuano a spo-

starsi lungo la  $uBi$  senza mai abbandonarla sino a che alla fine di essa in  $Bi$  si completa la solidificazione. Le curve di raffreddamento presentano qui due gomiti e una fermata.

In realtà però occorre dire che l'esistenza di una lacuna di miscibilità allo stato liquido complica un po' le cose nei campi di concentrazione che essa interessa. Le leghe che sono inizialmente omogenee e che durante la cristallizzazione si scindono in due strati liquidi, di cui uno va successivamente scomparendo, dovrebbero presentare lungo le curve di raffreddamento indizi del passaggio del sistema da bivalente a monovariante quando si formano due strati liquidi, e da monovariante di nuovo a bivalente quando uno dei due strati liquidi scompare. Però l'andamento della superficie di separazione nelle vicinanze della lacuna è così piano che sulle curve di raffreddamento non si riesce a distinguere nulla che accenni a queste trasformazioni che subisce la lega raffreddantesi.

Da quel che si è detto, riesce ora facile farsi un'idea della posizione e della estensione delle superficie dei secondi e terzi gomiti nel diagramma nello spazio di cui la fig. 10 è la proiezione sul piano.

Al di sotto della superficie di cristallizzazione primaria dei cristalli misti di antimonio e bismuto vi è la superficie di cristallizzazione secondaria dei cristalli misti di antimonio e bismuto e di  $Cu_2Sb$ . Questa è una superficie rigata e la si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sulla curva nello spazio  $aBi$  e sull'altra che nel piano  $Bi-Sb-t$  dà la composizione dei cristalli misti di antimonio e bismuto in equilibrio con le leghe liquide lungo la  $aBi$ .

La superficie di cristallizzazione secondaria di  $Cu_2Sb$  e cristalli misti di antimonio e bismuto, dopo la primaria di cristalli misti di antimonio e  $Cu_3Sb$  nel campo  $Bi u Cu_2Sb$ , e di  $Cu_2Sb$  in  $a u Bi$ , è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sull'asse verticale innalzato dal punto del lato  $Cu_3Sb-Sb$  corrispondente alla composizione di  $Cu_2Sb$  e sulla curva nello spazio  $aBi$ .

La superficie di formazione di  $Cu_2Sb$  da cristalli misti e lega liquida è invece una superficie rigata e la si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sulla curva nello spazio  $uBi$  e sulla curva  $HR$  che sta nel piano  $Cu-Sb-t$  (fig. 5) ad indicare la variazione che la composizione dei cristalli misti subisce coll'abbassarsi della temperatura.

Oltre queste un'altra ancora ve n'ha, ed è quella che dà le temperature a cui le leghe contenute nel campo  $Cu_2Sb Bi u$  abbandonano la curva limite  $uBi$ . Questa è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice lungo la  $uBi$  e l'asse  $Cu_2Sb-t$ , al solito parallelamente alla base. Le temperature corrispondenti a questa superficie non abbiamo però potuto ricavarle dalle curve di raffreddamento.



Le leghe binarie di Cu e Sb fra le concentrazioni corrispondenti a  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  e  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  subiscono una trasformazione verso circa  $400^\circ$ . Questa stessa trasformazione si incontra in tutto il sistema ternario nelle leghe in cui il rapporto fra Cu e Sb corrisponde alle composizioni su indicate. E perciò in tutto il sistema ternario si incontrano temperature di trasformazione tra il

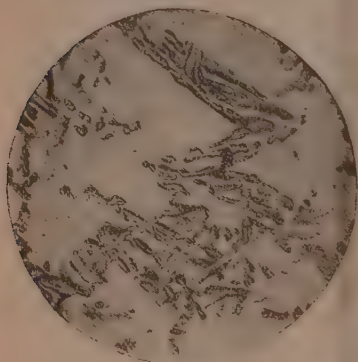


FIG. 14.

× 62

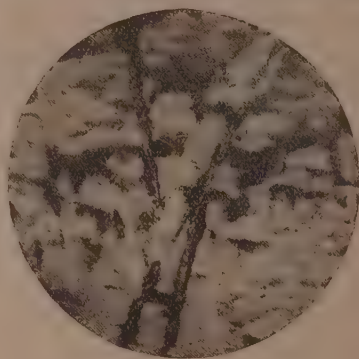


FIG. 15.

× 62

lato  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ -Bi da una parte e la congiungente la composizione di  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  con Bi dall'altra.

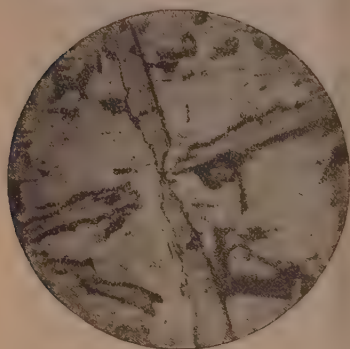


FIG. 16.

× 125



FIG. 17.

× 62

L'esame microscopico delle leghe ha pienamente confermato le deduzioni ricavate dall'analisi termica.

La fig. 14 riproduce la microfotografia della lega 33 del campo *Sb a Bi*: nella massa omogenea dei cristalli misti di antimonio e bismuto si vedono i cristalli di  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  separatisi secondariamente.

La fig. 15 è della lega 78 dello stesso campo: come si vede, nelle condizioni ordinarie di raffreddamento qui non si ha più una soluzione solida omogenea di Sb e Bi.

La fig. 16 è della lega 74 del campo *u Bi a* di separazione primaria di  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ : si vedono infatti i grandi cristalli ben formati di  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  in mezzo ad una soluzione solida non completamente omogenea.

La fig. 17 è della lega 72 che è nel campo  *$\text{Cu}_2\text{Sb}$  u Bi*, dove cioè ha luogo prima separazione di cristalli misti di Sb e  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ , quindi trasformazione di questi in  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  e infine separazione primaria di  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ . Si vedono perciò

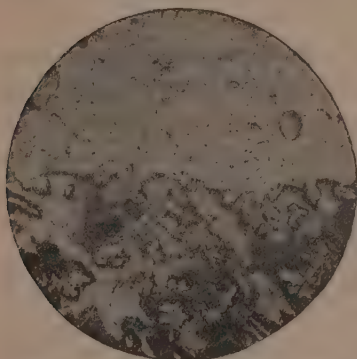


Fig. 18.

× 62

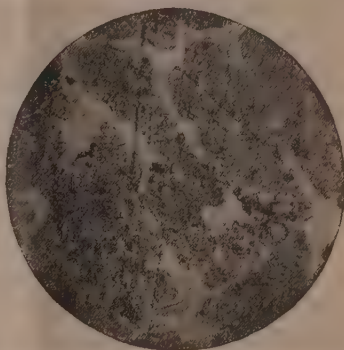


Fig. 19.

× 62

cristalli di  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  non ben formati di origine secondaria, e cristalli ben formati di origine primaria.

La fig. 18 è della lega 49 nel campo della lacuna di miscibilità allo stato liquido, e la fig. 19 della lega 51. In quest'ultima si vedono i cristalli misti di Sb e  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  diventati eterogenei per la trasformazione subita coll'abbassarsi della temperatura.

**Chimica vegetale.** — *Sul significato delle mucilagini nella germinazione dei semi* <sup>(1)</sup>. Nota di C. RAVENNA e M. ZAMORANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mentre eravamo occupati in una ricerca, che pubblicheremo tra breve, sull'acido cianidrico nei semi di lino, abbiamo avuto occasione di osservare che in essi la germinazione si compie meno regolarmente, qualora si pongano, prima della semina, a rigonfiare nell'acqua, tenendoveli immersi per alcune ore. Noi abbiamo attribuito questo fatto, che non notammo mai con altri semi, alla perdita della mucilagine la quale, passando in soluzione nell'acqua, impoverisce il seme di questo principio che vi è normalmente

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

contenuto in considerevole quantità. Abbiamo perciò voluto ricercare quale significato avesse questa sostanza nella germinazione dei semi di lino.

Alle mucilagini, gli autori attribuiscono l'ufficio di regolatrici dei movimenti dell'acqua nelle piante, di difesa contro i parassiti, di consolidazione dei semi, e per alcune di esse, forse anche la funzione di materiale di riserva <sup>(1)</sup>. Le nostre esperienze starebbero a provare che, almeno nei semi di lino, tali sostanze prendono parte alla nutrizione delle giovani piante nel periodo iniziale di vita attiva.

Le prime esperienze da noi eseguite ebbero lo scopo di vedere quali differenze vi fossero, in sostanza secca ed in ceneri, fra i germogli dei semi privati della mucilagine e di quelli normali. Per togliere dai semi la mucilagine, se non completamente, almeno in gran parte, essi si tenevano immersi per tre o quattro ore nell'acqua distillata; trascorso tale periodo di tempo, il liquido si decantava e si versava sui semi nuova acqua. L'operazione si ripeteva ancora alcune volte.

Un certo numero di semi così trattati si pose quindi a germinare in sabbia silicea pura e contemporaneamente si mise a germinare, nelle stesse condizioni, un ugual numero di semi che non avevano subito alcun trattamento. Dopo un periodo germinativo di 10 giorni (dal 22 aprile al 2 maggio), i germogli furono lavati, seccati in stufa di Gay-Lussac a 100°, quindi inceneriti.

Si ottennero i seguenti risultati:

| SEMI                     | Numero dei semi    | Numero dei semi<br>germinati | Sostanza<br>secca | Ceneri |
|--------------------------|--------------------|------------------------------|-------------------|--------|
|                          |                    |                              | gr.               | gr.    |
| Normali                  | 262 pari a gr. 2,5 | 255 pari a 97,32 %           | 1,5456            | 0,1766 |
| Privati della mucilagine | 262                | 194 " 74,02 "                | 0,8030            | 0,0706 |

Si osserva che nei semi privati della mucilagine, il potere germinativo è notevolmente abbassato ed inoltre che in essi, la sostanza secca e le ceneri, che vennero determinate sulla totalità dei semi (germinati e non germinati) è assai inferiore in confronto dei dati riferentisi ai semi normali. Anche durante lo sviluppo, apparve ben evidente il maggior rigoglio dei semi normali rispetto a quelli provenienti dai semi demucilaginati.

Per studiare la funzione biologica della sostanza in questione, il nostro piano fu di analizzare la mucilagine dei semi di lino e di eseguire esperienze comparative di germinazione su semi normali e su semi demucilaginati con e senza aggiunta nel mezzo (sabbia silicea), sotto forma di sali

<sup>(1)</sup> Nadelmann, *Berichte bot. Ges.*, 7, 248 (1889); Tschirch, *Angew. Pflanzenanat.* (1889), pag. 193; Lindinger, *Beihefte bot. Centr.* 14, 33 (1903); Schröder, *Biolog. Centralblatt*, 23, 457 (1903); (Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, vol. I, pp. 325 e 582).



minerali e di zucchero, degli elementi che colla mucilagine erano stati sottratti.

La mucilagine fu estratta, per l'analisi, nel modo già descritto, da un chilogrammo di semi. La soluzione ottenuta fu svaporata a secco, quindi incenerita. Si ottennero gr. 3,0420 di cenere contenente in grammi:

|                 |       |                 |      |                  |      |    |       |    |         |
|-----------------|-------|-----------------|------|------------------|------|----|-------|----|---------|
| K               | 0,84  | Na              | 0,20 | Ca               | 0,31 | Mg | 0,12  | Fe | traccie |
| PO <sub>4</sub> | 0,046 | SO <sub>4</sub> | 0,19 | SiO <sub>4</sub> | 0,12 | Cl | 0,026 |    |         |

Per le prove di germinazione in presenza di sostanze minerali, fu preparata una soluzione acquosa contenente tutti gli elementi rivelati dalla precedente analisi e della seguente composizione:

|                         |           |     |         |
|-------------------------|-----------|-----|---------|
| Acqua                   | . . . . . | gr. | 1000    |
| Nitrato di potassio     | . . . . . | "   | 1,0     |
| Cloruro di sodio        | . . . . . | "   | 0,3     |
| Solfato di magnesio     | . . . . . | "   | 0,3     |
| Fosfato acido di calcio | . . . . . | "   | 0,8     |
| Cloruro ferrico         | . . . . . |     | traccie |

Le esperienze comparative di germinazione furono disposte secondo il seguente schema:

- 1°) semi normali.
- 2°) semi privati della mucilagine.
- 3°) semi privati della mucilagine, con aggiunta della soluzione minerale.
- 4°) Semi privati della mucilagine, con aggiunta della soluzione minerale e di zucchero.

Si adoperò in ciascuna prova un numero di semi (223) corrispondenti a gr. 2,5 di semi normali.

Nel dubbio che il trattamento con acqua per l'asportazione della mucilagine potesse influire sfavorevolmente sulla germinabilità, abbiamo, a maggior rigore, immersi nell'acqua anche i semi che dovevano servire come testimoni, lasciandoveli per la stessa durata di tempo in cui si compiva la detta operazione negli altri semi; colla differenza però, che l'acqua che aveva tenuto in digestione i semi testimoni, veniva versata sui semi stessi, tosto che questi erano posti nel germinatoio: di modo che la mucilagine rimaneva in contatto con essi.

Il volume della soluzione minerale adoperata fu, per ogni prova, di c. c. 5, corrispondenti, per i cationi, presso a poco alla quantità contenuta nelle ceneri dei gr. 2,5 di semi; per gli anioni, la quantità somministrata è, invece, superiore. Lo zucchero fu fornito nella quantità di gr. 0,25 per ogni prova.

Per ciascuna esperienza si fecero varie prove a diversi periodi germinativi, parte alla luce solare, parte alla semioscurità. I germogli venivano poi pesati allo stato fresco, quindi seccati e inceneriti.

Nei quadri seguenti esponiamo i risultati ottenuti:

# Esperienze alla luce.

| Numero d'ordine | Data iniziale | Data finale | SEMI<br>(per ogni prova in numero di 223)                       | Numero dei semi<br>germinati | Peso di<br>100 piante<br>completa-<br>mente<br>sviluppate | Sostanza<br>verde | Sostanza<br>secca | Ceneri        |
|-----------------|---------------|-------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|
| 1               | 23/6          | 4/7         | Normali . . . . .                                               | 213 pari a 95,52 %           | gr.<br>7,8                                                | gr.<br>12,2       | —                 | gr.<br>0,1823 |
|                 |               |             | Privati della mucilagine . . . . .                              | 196 " 87,89 "                | 5,5                                                       | 7,3               | —                 | 0,1271        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale . . . . .            | 209 " 93,72 "                | 7,4                                                       | 9,8               | —                 | 0,1720        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale + zucchero . . . . . | —                            | 7,6                                                       | —                 | —                 | —             |
| 2               | 23/6          | 12/7        | Normali . . . . .                                               | 214 " 95,96 "                | 10,1                                                      | 14,0              | gr.<br>1,7570     | 0,2104        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine . . . . .                              | 198 " 88,79 "                | 7,6                                                       | 10,9              | 1,0568            | 0,0960        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale . . . . .            | 211 " 94,62 "                | 8,8                                                       | 12,6              | 1,6262            | 0,1994        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale + zucchero . . . . . | —                            | 8,8                                                       | —                 | —                 | —             |
| 3               | 23/6          | 18/7        | Normali . . . . .                                               | 215 " 96,41 "                | 11,0                                                      | 16,0              | 1,5988            | 0,1880        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine . . . . .                              | 205 " 91,93 "                | 7,0                                                       | 9,0               | 1,1624            | 0,1148        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale . . . . .            | —                            | 10,4                                                      | —                 | —                 | —             |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale + zucchero . . . . . | 208 " 93,27 "                | 9,4                                                       | 12,6              | 1,4646            | 0,1312        |
| 4               | 14/7          | 25/7        | Normali . . . . .                                               | 217 " 97,31 "                | 8,4                                                       | 20,4              | 1,5630            | 0,1290        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine . . . . .                              | 199 " 89,24 "                | 6,1                                                       | 16,4              | 1,2574            | 0,0864        |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale + zucchero . . . . . | 218 " 97,76 "                | 9,1                                                       | 20,0              | 1,6342            | 0,1310        |

# Esperienze alla semioscurità.

| Numero d'ordine | Data iniziale | Data finale | SEMI<br>(per ogni prova in numero di 223)                       | Numero dei semi<br>germinati | Peso di<br>100 piante<br>completa-<br>mente<br>sviluppate | Sostanza<br>verde | Sostanza<br>secca | Ceneri     |
|-----------------|---------------|-------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------|
| 1               | 23/6          | 4/7         | Normali . . . . .                                               | 220 pari a 98,65 %           | gr. 9,6                                                   | gr. 16,6          | gr. 1,6052        | gr. 0,1522 |
|                 |               |             | Privati della mucilagine . . . . .                              | 203 " 91,08 "                | 7,1                                                       | 11,3              | 1,2300            | 0,0970     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale . . . . .            | 213 " 95,52 "                | 9,1                                                       | 16,4              | 1,4050            | 0,1136     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale + zucchero . . . . . | 202 " 90,58 "                | 9,7                                                       | 15,7              | 1,6412            | 0,1348     |
| 2               | 23/6          | 12/7        | Normali . . . . .                                               | 217 " 97,31 "                | 10,7                                                      | 15,8              | 1,3704            | 0,1346     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine . . . . .                              | 205 " 91,98 "                | 7,5                                                       | 10,2              | 1,0574            | 0,0824     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale . . . . .            | 214 " 95,96 "                | 10,6                                                      | 13,6              | 1,2252            | 0,1116     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale + zucchero . . . . . | —                            | 9,8                                                       | —                 | —                 | —          |
| 3               | 23/6          | 18/6        | Normali . . . . .                                               | —                            | —                                                         | —                 | 1,3380            | 0,1154     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine . . . . .                              | —                            | —                                                         | —                 | 0,8726            | 0,0710     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale . . . . .            | —                            | —                                                         | —                 | —                 | —          |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale + zucchero . . . . . | —                            | —                                                         | —                 | —                 | —          |
| 4               | 14/7          | 25/7        | Normali . . . . .                                               | 214 " 95,96 "                | 8,9                                                       | 14,6              | 1,3000            | 0,1240     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine . . . . .                              | 206 " 92,38 "                | 7,5                                                       | 10,6              | 1,0420            | 0,0840     |
|                 |               |             | Privati della mucilagine + soluz. minerale + zucchero . . . . . | 215 " 96,41 "                | 8,6                                                       | 15,3              | 1,3846            | 0,1380     |



Nei quadri esposti mancano, come si vede, molti dati. Ciò è da attribuirsi, in massima parte, alle muffe che sui semi di lino si sviluppano con grande facilità e in parte ad altre cause accidentali. Certamente, anche lo zucchero usato per sostituire la sostanza organica della mucilagine, porta spesso, fermentando, non lieve nocumento al regolare andamento dell'esperienza e sarebbe stato perciò utile, ma non agevole, operare asetticamente.

Tuttavia da quanto appare, si può concludere:

1°) Che il peso fresco, secco e delle ceneri dei germogli dei semi di lino privati della mucilagine è inferiore ai pesi corrispondenti ottenuti dai germogli dei semi normali.

2°) Che somministrando ai semi di lino privati di mucilagine, gli elementi che essa contiene, sotto forma di sali minerali e di zucchero, si ottengono dei germogli che per sviluppo, per peso fresco e secco e per quantità di ceneri, si avvicinano assai ai germogli di semi normali.

Ciò fa ritenere che la mucilagine dei semi di lino venga utilizzata, durante la germinazione, analogamente ai materiali di riserva.

Col presente studio sulla funzione delle mucilagini, ci siamo naturalmente addentrati in un'altra questione: quella dell'utilizzazione delle sostanze minerali nella germinazione. Sono noti a questo proposito i lavori di Boehm <sup>(1)</sup>, di Dehérain <sup>(2)</sup>, di von Liebenberg <sup>(3)</sup>, di Coupin <sup>(4)</sup>, citati nei principali trattati di chimica agraria <sup>(5)</sup>, ma che lasciano la questione tuttora insoluta; cioè non è stabilito se l'assorbimento delle sostanze minerali nel periodo germinativo sia un fatto fortuito, puramente di ordine fisico o se abbia influenza decisa nello sviluppo della giovane pianta.

Da questo lato, le nostre esperienze starebbero dunque a provare, che la germinazione dei semi di lino è beneficamente influenzata dalle sostanze che si trovano disciolte nel mezzo.

Queste esperienze furono eseguite col concorso del laureando sig. Primo Boracchini.

(<sup>1</sup>) Annales agronomiques, 1, 470 (1875).

(<sup>2</sup>) Annales agronomiques, 9, 58 (1883); Compt. rend. 132, 523 (1901).

(<sup>3</sup>) Annales agronomiques, 9, 127 (1883).

(<sup>4</sup>) La Nature (1900).

(<sup>5</sup>) Vedasi Dehérain, *Traité de chimie agricole*, 2<sup>a</sup> ediz., pag. 53.

**Patologia vegetale. — Anomalie di vegetazione delle bietole zuccherine porta-seme.** Nota del prof. VITTORIO PEGLION, presentata dal Socio G. CUBONI.

La bietola da zucchero ha acquisito ormai uno dei primissimi posti nell'economia rurale di alcune regioni italiane, principalmente nelle terre alluvionali della Bassa Valle del Po. Superate durante lo scorso decennio le non poche difficoltà conseguenti all'adozione della nuova coltura, modificando — talune volte radicalmente — le norme che vennero prescritte nei primordi in base alle tradizioni beticole boeme e tedesche, si presentano ora problemi di bieticoltura prettamente locali, la cui soluzione ha grande interesse per la pratica sia agricola sia industriale. Fra questi problemi primeggia quello relativo alle varietà o razze di bietole da coltivarsi onde le risorse specifiche di codesti ambienti culturali siano realmente utilizzate colla massima intensività.

Finora, tranne minuscole eccezioni aventi carattere sperimentale più che di vere colture industriali, la produzione dello zucchero è stata affidata alle più celebrate varietà estere; annualmente s'importano migliaia di quintali di seme dalla Germania, dall'Austria e dalla Francia: varietà o razze mirabilmente adattate agli ambienti culturali nei quali esse furono create, ma che trasportate da noi, non hanno sinora consentito alla bieticoltura italiana di emulare in questa gara i coltivatori esteri. Donde i tentativi iniziati da parecchi anni anche in Italia per creare, seguendo le norme classiche, varietà di bietole indigene, tali cioè da potersi considerare adatte all'ambiente agricolo italiano. Ed è col seme di tali varietà, prodotto durante questi ultimi anni che si fecero i saggi culturali cui accennavo poc'anzi.

Scopo di questa breve Nota non è di entrare in merito ai risultati avuti da queste prove bensì di segnalare alcune anomalie di vegetazione verificatesi nelle coltivazioni di bietole porta-semi, praticate ormai su larga scala nel tenimento di Ca' del Bosco dall'egregio cav. ing. P. A. Barbè.

È necessario premettere che la materia prima cioè le radici *élites* vengono ottenute e selezionate ad Avezzano: questa preferenza è dovuta al fatto che nei fertili terreni del Fucino, dato il clima di quella regione, si possono avere radici ad alto titolo zuccherino e con elevato quoziente di purezza, quando volgendo al termine la vegetazione del primo anno si procede all'escavo. Le *élites* si conservano in silos ad Avezzano durante la stagione invernale e poscia all'epoca opportuna vengono spedite a Mezzano dove si pongono a dimora per la produzione del seme.



Com'è noto, in condizioni normali, codeste radici appena abbiano attecchito danno origine a getti vigorosissimi sui quali ben presto si differenziano i fiori e nel luglio si procede alla raccolta del seme.

Orbene in alcuni dei vasti appezzamenti così investiti a Cà del Bosco si sono verificate quest'anno numerose anomalie, degne di studio. Le principali che ho potuto studiare sui campioni trasmessimi dall'ing. Barbè sono le seguenti:

1. Alcune radici, perfettamente riprese, mostrano un sensibile incremento del colletto e la formazione di 4-6 grossi ciuffi fogliari senza il minimo accenno a differenziare getti fioriferi. Le radici stesse hanno subito un notevole ingrossamento sino ad avere quasi raddoppiato il proprio peso.

2. Altre radici perfettamente attecchite e notevolmente ingrossate in confronto a ciò che erano all'atto del trapianto, hanno dato origine ad un certo numero di getti, i quali raggiunta l'altezza di m. 0,30-0,40 ed un diametro alla base di circa 20-25 mm., si sono arrestati nello sviluppo ed hanno dato origine ad una rosetta apicale di foglie lungamente picciolate, con lamina assai ridotta, senza traccia alcuna di organi floreali.

3. Altre radici presentano la maggior parte dei getti terminati da rosette e pochi getti che si prolungano in cima florifera, con fiori assai piccoli, sebbene normali, prevalentemente isolati, rare volte abbinati, distribuiti sia sull'asse primario dell'infiorescenza sia su infiorescenze laterali.

Codeste anomalie non hanno soltanto interesse dal punto di vista scientifico; poichè in certi appezzamenti oltre il 25 % delle radici è ridotto in siffatte condizioni, esse assumono carattere di avversità assai grave data la destinazione delle radici stesse.

E facile escludere qualsiasi intervento parassitario nell'eziologia del fenomeno. L'esame macro-microscopico della parte sotterranea ed aerea non rivela traccia alcuna di parassiti, bensì delle deviazioni morfo-anatomiche specialmente del fogliame che farebbero supporre che vi sia non poca analogia tra codesto malanno delle bietole da seme ed il cosiddetto *Curly-top*, studiato lo scorso anno nelle bietole coltivate negli Stati Uniti.

La stessa distribuzione delle anomalie vegetative a Ca' del Bosco è tale che difficilmente si potrebbe conciliare con l'origine parassitaria del male stesso: accanto agli appezzamenti fortemente compromessi ve ne sono altri perfettamente normali o che presentano casi sporadici.

Procedendo ad indagini circa la probabile causa di questo fenomeno e cioè seguendo le vicende subite dalle radici *élites* dal laboratorio di selezione sino al trapianto, si troverebbero elementi di fatto atti a dare una spiegazione abbastanza soddisfacente del fenomeno stesso.

Le informazioni avute al riguardo dall'ing. Barbè indicano che le radici prescelte vengono accatastate nei silos; la stagione invernale nella regione del Fucino è caratterizzata da forti sbalzi di temperatura onde fatti



i silos, se sopravvengano bruschi raffreddamenti si procura di sottrarre le bietole al pericolo di gelo coll'aumentare lo strato protettore di terra. Le radici troppo riparate facilmente entrano in vegetazione sia pur ridotta e devono permanere a lungo in tali condizioni finchè la stagione ne consenta il trasporto a Mezzano ed il trapianto; esse non subiscono quindi un vero e proprio prolungato periodo di riposo, onde aprendosi i silos molte gemme sono mosse e presentano germogli destinati ad essere soppressi. Il colletto è così ricco di gemme latenti o pronte che la pianta può facilmente sostituire codeste perdite. Ma evidentemente questo periodo di vita della pianta si è svolto in guisa anormale ove si confronti con quello che accadrebbe se le radici stesse fossero lasciate nelle condizioni naturali, dato che esse potessero sfuggire al gelo.

Compulsando la ricca letteratura odierna in merito alle variazioni nel regno vegetale, si trovano indicazioni che mi sembrano atte a chiarire queste anomalie della bietola. Mi limito per ora ad accennare alle importantissime esperienze di G. Klebs e subordinatamente a quelle di L. Blaringhem.

Il Klebs con lavori proseguiti per molti anni è riuscito a dimostrare che esponendo una pianta all'influenza di determinate condizioni esterne si può sopprimerne la fioritura e mantener la pianta in stato di vegetazione ininterrotta. Fra le piante che egli ha assoggettato ad esperimento in questi ultimi anni (1906) vi è la bietola da zucchero, e fra le particolarità rilevate quelle che maggiormente interessano nel caso attuale sarebbero le seguenti:

La bietola può: 1° fiorire e fruttificare nel primo anno dopo la semina (prefioritura); 2° fiorire e fruttificare durante parecchi anni successivi (bietole poliennali); 3° vivere allo stato vegetativo senza dar fiori.

Nel 1903 il Klebs ha dimostrato che serbando la *Cochlearia officinalis* in ambiente caldo durante l'inverno essa non fiorisce nell'estate successivo; egli ottenne gli stessi risultati colla *Digitalis purpurea*.

Una pianta di *Beta vulgaris* fu mantenuta allo stato vegetativo durante 3 anni.

In base a queste esperienze il Klebs giunge alla conclusione seguente: « Le piante conservate durante l'inverno, per effetto di adeguata temperatura, in stato vegetativo continuo non formano infiorescenze nell'anno successivo. Sarebbe importante nel caso della bietola conoscere il momento decisivo in cui si deve agire sulla radice per ottenere a piacimento una pianta fiorifera od una pianta in stato vegetativo ».

L. Blaringhem descrivendo il meccanismo della sostituzione di rosette fogliari alle infiorescenze, ricorda lo stesso Klebs che colle mutilazioni è riuscito a provocare la formazione di dette rosette sulle infiorescenze di *Sempervivum Funkii* ed aggiunge che con traumatismi analoghi ha ottenuto la metamorfosi dei rami fioriferi di diverse piante, fra cui la *Beta vulgaris*, in rosette le quali fornirono nell'anno successivo fiori e frutti.

Possono questi dati servire a rintracciare l'origine delle anomalie vegetative delle bietole porta-seme di Mezzano? A me sembrerà di poter rispondere affermativamente e di considerare le anomalie stesse conseguenze della difettosa conservazione delle radici nei silos che — per eccesso di precauzione contro il gelo — può aver nuociuto, impedendo sia pure ad una sola parte delle radici di subire il beneficio dell'assoluto riposo invernale; in via subordinata si può ritenere che quelle stesse radici, le quali all'atto dell'apertura del silos erano in avanzata vegetazione, possono aver risentito ulteriore danno dalle mutilazioni subite per la soppressione dei getti.

E. M.